



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C04B 41/87, 33/34 // 111/84	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/49650 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 31. Dezember 1997 (31.12.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/03087 (22) Internationales Anmeldedatum: 13. Juni 1997 (13.06.97) (30) Prioritätsdaten: 196 25 236.9 24. Juni 1996 (24.06.96) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BK GIULINI CHEMIE GMBH & CO. OHG [DE/DE]; Giulinistrasse 2, D-67065 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KLEIN, Thomas [DE/DE]; Fritz-Frey-Strasse 8, D-69121 Heidelberg (DE). STAFFEL, Thomas [DE/DE]; Saarlandstrasse 3, D-67269 Grünstadt (DE). FISCHER, Lysander [DE/DE]; Hohenwiesenstrasse 3, D-69231 Rauenberg (DE). (74) Anwalt: GRUSSDORF, Jürgen; Zellentin & Partner, Rubensstrasse 30, D-67061 Ludwigshafen (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: BR, CA, CN, JP, TR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(54) Title: AQUEOUS RUTHENIUM CHLORIDE SOLUTION FOR BLACKENING CERAMIC SURFACES (54) Bezeichnung: WÄSSRIGE RUTHENIUMCHLORIDLÖSUNG ZUM SCHWARZFÄRBen VON KERAMIKOBERFLÄCHEN (57) Abstract <p>The present invention relates to an aqueous ruthenium chloride solution for blackening ceramic surfaces, in which the solution is buffered with sodium and/or potassium acetate or propionate to a pH of over 1.5.</p> (57) Zusammenfassung <p>Die vorliegende Erfindung betrifft eine wäßrige Rutheniumchloridlösung zum Schwarzfärben von Keramikoberflächen, bei welcher erfindungsgemäß die Lösung mit Natrium- und/oder Kaliumacetat oder -propionat auf einen pH-Wert von über 1,5 abgepuffert ist.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauritanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

**Wäßrige Rutheniumchloridlösung zum Schwarzfärben von
Keramikoberflächen**

Die vorliegende Erfindung betrifft Mischungen zum Schwarzfärben von keramischen Produkten unter Verwendung von wäßrigen Lösungen von Rutheniumverbindungen.

Es ist bekannt, daß Rutheniumchlorid in wäßriger Lösung verwendet werden kann, um Porzellan grauschwarz zu färben. Dabei wird eine stark saure, wäßrige Lösung des Rutheniumchlorids auf den Scherben aufgetragen und eingebrannt, wobei sich das Chlorid zersetzt und das Rutheniumoxid in allerfeinster Form zurückbleibt und sich mit der Kieselsäure bzw. Tonerde der Scherben unter Bildung der Farbpigmente verbindet (vgl. Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Auflage, Band 4, Seite 837 und 838).

Aus der tschechischen Patentanmeldung CS 248 541 B1 ist bekannt, daß Rutheniumoxid in Zirkonsilikat-Kristallgittern eine grauschwarze Farbe ergibt, so daß solche Verbindungen als Schwarzpigmente verwendet werden können.

In der EP 0 704 411 A1 wird ferner beschrieben, daß Rutheniumsalz oder -komplexe mit Polycarbonsäuren eine dunkle Graufärbung ergeben (als "schwarz" bezeichnet), wenn die Auftragung auf den Keramikscherben erfolgt, indem dieser zunächst mit Wasser vorbehandelt (aktiviert), danach mit der Rutheniumlösung gefärbt und anschließend mit Wasser nachbehandelt wird. Auch dieses Verfahren führt jedoch nur zu vergleichsweise dunklen, nicht jedoch wirklich schwarzen Färbungen.

Es stellte sich daher die Aufgabe, Mittel zu finden, mit denen Keramikoberflächen einfach und wirtschaftlich tiefschwarz gefärbt werden können.

Diese Aufgabe wird durch die Merkmale des Hauptanspruchs gelöst und durch die Merkmale der Unteransprüche gefördert.

Die erfindungsgemäßen Lösungen bestehen aus einer wäßrigen Lösung handelsüblichen Rutheniumchlorids, welche üblicherweise zur Stabilisierung einen gewissen Überschuß der Mineralsäure enthalten. Diese wäßrige Lösung wird mit Natrium- oder Kaliumacetat oder -propionat auf einen pH-Wert von $> 1,5$, insbesondere > 2 , abgepuffert, wobei auch über längere Zeit stabile Lösungen erhalten werden.

Die Lösung wird dabei auf eine Ruthenium-Konzentration von 0,1 - 10 Gew.-% eingestellt, zur Abpufferung sind je nach Mineralsäureüberschuß entsprechend große Mengen beispielsweise von Natriumacetat erforderlich, üblicherweise werden ebenfalls Konzentrationen in der Größenordnung von 0,1 - 10 Gew.-% angewendet.

Die erfindungsgemäßen Lösungen werden in üblicher Weise durch Sprühen, Tauchen, Malen, Drucken usw. auf die zu färbenden Keramikkörper aufgetragen, wobei Mengen von 0,1 - 5 g/m² Oberfläche für die Farbgebung ausreichend sind.

Nach dem Trocknen werden die Keramikkörper in einem geeigneten Ofen bei einer Temperatur zwischen 1300 und 1400°C gebrannt. Für die Zersetzung der Rutheniumverbindungen sind Temperaturen von 800 - 1200°C, insbesondere 1140°C, bevorzugt. Die Brenndauer beträgt zwischen einer halben und 5 Stunden, vorzugsweise zwischen 1 und 2 Stunden. Während dieser Zeit werden die Rutheniumverbindungen pyrolysiert und Rutheniumdioxid in fein verteilter Form gebildet. Durch geeignete Mineralisatoren wie Alkalifluoride und -chloride, Fluorosilikate u. s. w. sowie durch den Zusatz von Molybdän- oder Wolframverbindungen kann in bekannter Weise der Farbeindruck gefördert werden.

Der nach dem Brennen erhaltene Farbeindruck wird objektiv mit Hilfe eines $L^*a^*b^*$ -Systems bestimmt. In diesem System steht "L" für die Helligkeit, während "a*" und "b*" sowohl den Farbton als auch die Farbsättigung angeben. "a*" bezeichnet dabei die Position auf einer Rot-Grün-Achse, und "b*" die Position auf einer Gelb-Blau-Achse.

Es konnte bisher nicht festgestellt werden, worauf die wesentliche Farbvertiefung der erfindungsgemäßen gepufferten Systeme gegenüber ungepufferten Systemen beruht. Mögliche Erklärungen könnten sein, daß die Partikelform und/oder -größe der abgeschiedenen Rutheniumoxide aus der gepufferten Lösung sich von der der ungepufferten Lösung unterscheidet. Eine andere Möglichkeit könnte sein, daß beim Abdampfen der ungepufferten Mineralsäuren während der Pyrolyse eine gewisse Aufräuhung der Keramikoberflächen erfolgt, welche eine zusätzliche Lichtstreuung und damit einen "Grauton" bewirkt. Andererseits scheint auch die Mineralsäure einen wichtigen Einfluß zu besitzen und nicht nur der pH-Wert der Lösung von Ausschlag zu sein, da die beispielsweise aus der obigen EP 0 704 411 bekannten Rutheniumkomplexe mit organischen Polycarbonsäuren wie Polyacrylaten oder Vinylethercopolymerisaten mit Maleinsäure zwar ebenfalls bei pH-Werten von ≥ 2 stabile Komplexe ergeben, aber beim Brennen nur zu dunkelgrauen Färbungen führen. Es ist daher denkbar, daß beim Brennen aus Natriumacetat und Chlorid Natriumchlorid gebildet wird, welches als Mineralisator für die Farbbildung verantwortlich ist.

Die erfindungsgemäßen wäßrigen Lösungen dringen in die Oberfläche der Keramikscherben 0,5 bis 2 mm tief ein, wobei die Eindringtiefe zusätzlich noch in bekannter Weise durch viskositätsregulierende Mittel wie Glycerin, Glucomannan, Zucker oder anderes beeinflusst werden kann und ergeben anschließend beim Brennen eine entsprechend tief durchgefärbte Oberschicht. Die organische Substanz wird zu CO_2 und H_2O verbrannt. Unebenheiten und Rauigkeiten der Oberfläche können ebenfalls in bekannter Weise anschließend durch Schleifen egalisiert werden, solange nicht mehr abgeschliffen wird, als der Eindringtiefe der Färbelösungen entspricht. Die Lösung selbst verläuft beim Auftragen vergleichsweise wenig, so daß insbesondere auch ein konturenscharfes Drucken z. B. im Siebdruckverfahren möglich ist. Mit bekannten Färbelösungen anderer Färbungen lassen sich auf diese Art und Weise auch zusammengesetzte dekorative Muster erzeugen.

Die folgenden Beispiele beschreiben das erfindungsgemäße Verfahren näher, ohne es beschränken zu sollen.

Beispiel 1

Rutheniumchloridlösung wird mit Natriumacetat auf pH 2 abgepuffert und auf 6 Gew.-% Ru eingestellt.

Weißer Keramikfliesen mit 5 x 5 cm Kantenlänge werden mittels eines Zerstäubers mit dieser Lösung auf der Oberseite eingesprüht, bis das Plattengewicht um 0,2 g zugenommen hat. Die Fliesen werden danach im Trockenschrank bei 100°C getrocknet und anschließend in den Brennofen überführt, wo sie 6 Stunden bei 600°C gehalten werden, bevor die Temperatur innerhalb einer Stunde auf 1140°C erhöht und eine weitere Stunde bei dieser Temperatur gehalten wird, bevor die Platten langsam wieder abgekühlt werden. Die Oberflächen der Platten werden danach glatt geschliffen.

Nach dem oben beschriebenen Brennverfahren erhält man folgende Farbwerte auf den Fliesenoberflächen:

	L*	a*	b*
V & B-Fliese Versuch Nr. 1	38,26	-2,42	-2,64
V & B-Fliese Versuch Nr. 2	36,97	-2,05	-3,18
V & B-Fliese Blindprobe	75,34	5,84	10,03

Beispiel 2

Rutheniumchloridlösung wird mit Natriumacetat auf pH 1,5 abgepuffert und auf 6 Gew.-% Ru eingestellt.

Nach dem oben beschriebenen Auftrags- und Brennverfahren erhält man folgende Farbwerte auf den Fliesenoberflächen:

	L*	a*	b*
V & B-Fliese Versuch Nr. 3	31,64	-1,26	-4,37
V & B-Fliese Versuch Nr. 4	32,13	-1,41	-4,15
V & B-Fliese Versuch Nr. 5	31,31	-1,01	-4,64
V & B-Fliese Blindprobe	75,34	5,84	10,03

Patentansprüche

1. Wäßrige Rutheniumchloridlösung zum Schwarzfärben von Keramikoberflächen, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie mit Natrium- und/oder Kaliumacetat oder -propionat auf einen pH-Wert von mindestens 1,5 abgepuffert ist.
2. Lösung gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Lösung auf einen pH-Wert von über 2,0 abgepuffert ist.
3. Lösung gemäß Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Rutheniumsalzkonzentration 0,1 - 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 - 5 Gew.-%, beträgt.
4. Lösung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Lösung zusätzlich Verdickungsmittel enthält.
5. Verfahren zum Färben von Keramikoberflächen, **dadurch gekennzeichnet**, daß man eine Lösung gemäß einem der Ansprüche 1 - 4 durch Sprühen, Tauchen, Malen oder Drucken aufträgt, trocknet und bei einer Temperatur von 300 - 1400°C, vorzugsweise 800 - 1200°C, insbesondere 1140°C eine halbe bis fünf Stunden, vorzugsweise 1 - 2 Stunden, brennt und die Oberfläche der Keramikscherbe durch Schleifen egalisiert und poliert.
6. Verfahren gemäß Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Oberfläche des Scherbens vor dem Aufbringen der Lösung mit Wasser besprüht und aktiviert wird.
7. Verfahren gemäß Anspruch 5 oder 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Eindringtiefe der Lösungen durch Nachbehandlung mit Wasser erhöht wird, bevor der Scherben getrocknet und gebrannt wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 97/03087

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C04B41/87 C04B33/34 //C04B111/84

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 704 411 A (VIGNALI GRAZIANO) 3 April 1996 cited in the application see claims 1-3,6 see examples 1-6,13-21	1,3-8
A	--- CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 109, no. 20, 14 November 1988 Columbus, Ohio, US; abstract no. 175319, TROJAN, MIROSLAV ET AL: "Ruthenium oxide-containing gray-black zirconium silicate pigments for glazes" XP002042983 cited in the application see abstract & CS 248 541 A (CZECH.) 16 May 1988 -----	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 October 1997

Date of mailing of the international search report

17.10.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rosenberger, J

information on patent family members

PCT/EP 97/03087

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/03087

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 6 C04B41/87 C04B33/34 //C04B111/84		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 6 C04B		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 704 411 A (VIGNALI GRAZIANO) 3.April 1996 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1-3,6 siehe Beispiele 1-6,13-21 ---	1,3-8
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 109, no. 20, 14.November 1988 Columbus, Ohio, US; abstract no. 175319, TROJAN, MIROSLAV ET AL: "Ruthenium oxide-containing gray-black zirconium silicate pigments for glazes" XP002042983 in der Anmeldung erwähnt siehe Zusammenfassung & CS 248 541 A (CZECH.) 16.Mai 1988 -----	1
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 8.Oktober 1997		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 17.10.97
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, T.x. 31 651 apo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Rosenberger, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/03087

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0704411 A	03-04-96	DE 704411 T	30-01-97



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C04B 41/87, 33/34 // 111/82</p>	<p align="center">A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/49650</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 31. Dezember 1997 (31.12.97)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/03087</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 13. Juni 1997 (13.06.97)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 196 25 236.9 24. Juni 1996 (24.06.96) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BK GIULINI CHEMIE GMBH & CO. OHG [DE/DE]; Giulinistrasse 2, D-67065 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KLEIN, Thomas [DE/DE]; Fritz-Frey-Strasse 8, D-69121 Heidelberg (DE). STAFFEL, Thomas [DE/DE]; Saarlandstrasse 3, D-67269 Grünstadt (DE). FISCHER, Lysander [DE/DE]; Hohenwiesenstrasse 3, D-69231 Rauenberg (DE).</p> <p>(74) Anwalt: GRUSSDORF, Jürgen; Zellentin & Partner, Rubensstrasse 30, D-67061 Ludwigshafen (DE).</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: BR, CA, CN, JP, TR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit revidiertem internationalem Recherchenbericht.</i></p> <p>(88) Veröffentlichungsdatum des revidierten Recherchenberichts: 7. Mai 1998 (07.05.98)</p>
<p>(54) Title: AQUEOUS RUTHENIUM CHLORIDE SOLUTION FOR BLACKENING CERAMIC SURFACES</p> <p>(54) Bezeichnung: WÄSSRIGE RUTHENIUMCHLORIDLÖSUNG ZUM SCHWARZFÄRBen VON KERAMIKOBERFLÄCHEN</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The present invention relates to an aqueous ruthenium chloride solution for blackening ceramic surfaces, in which the solution is buffered with sodium and/or potassium acetate or propionate to a pH of over 1.5.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Die vorliegende Erfindung betrifft eine wäßrige Rutheniumchloridlösung zum Schwarzfärben von Keramikoberflächen, bei welcher erfindungsgemäß die Lösung mit Natrium- und/oder Kaliumacetat oder -propionat auf einen pH-Wert von über 1,5 abgepuffert ist.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C04B41/87 C04B33/34 //C04B111/82

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 704 411 A (VIGNALI GRAZIANO) 3 April 1996 cited in the application see claims 1-3,6 see examples 1-6,13-21	1,3-8
A	--- CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 109, no. 20, 14 November 1988 Columbus, Ohio, US; abstract no. 175319, TROJAN, MIROSLAV ET AL: "Ruthenium oxide-containing gray-black zirconium silicate pigments for glazes" XP002042983 cited in the application see abstract & CS 248 541 A (CZECH.) 16 May 1988 -----	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 February 1998

Date of mailing of the international search report

20.02.1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rosenberger, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Internal Application No

PCT/EP 97/03087

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0704411 A	03-04-96	DE 704411 T	30-01-97

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/03087

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C04B41/87 C04B33/34 //C04B111/82

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C04B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 704 411 A (VIGNALI GRAZIANO) 3.April 1996 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1-3,6 siehe Beispiele 1-6,13-21 ---	1,3-8
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 109, no. 20, 14.November 1988 Columbus, Ohio, US; abstract no. 175319, TROJAN, MIROSLAV ET AL: "Ruthenium oxide-containing gray-black zirconium silicate pigments for glazes" XP002042983 in der Anmeldung erwähnt siehe Zusammenfassung & CS 248 541 A (CZECH.) 16.Mai 1988 -----	1



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

16. Februar 1998

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

20.02.1998

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Rosenberger, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PC1/EP 97/03087

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0704411 A	03-04-96	DE 704411 T	30-01-97
